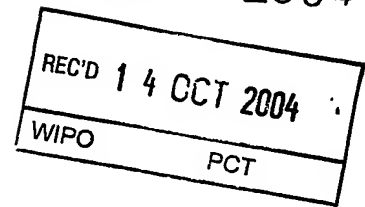


24. 9. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 9月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-332653  
[ST. 10/C]: [JP2003-332653]

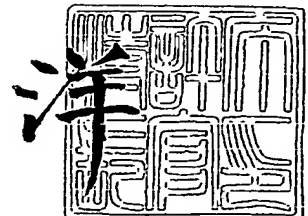
出願人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SDP4752  
【提出日】 平成15年 9月25日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08G 61/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研  
                            究開発センター内  
    【氏名】 大旗 英樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研  
                            究開発センター内  
    【氏名】 齊田 義弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研  
                            究開発センター内  
    【氏名】 内條 秀一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
    【代表者】 大橋 光夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100081086  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目2番6号 堀口第2ビル7階  
                            大家特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大家 邦久  
    【電話番号】 03(3669)7714  
【代理人】  
    【識別番号】 100117732  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階  
                            大家特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小澤 信彦  
    【電話番号】 03(3669)7714  
【代理人】  
    【識別番号】 100121050  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階  
                            大家特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 林 篤史  
    【電話番号】 03(3669)7714  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 043731  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

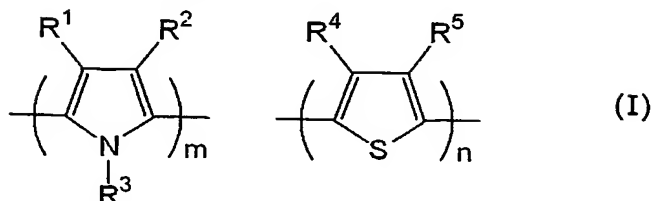
【包括委任状番号】 0213106

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^4$ と $R^5$ はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよく、

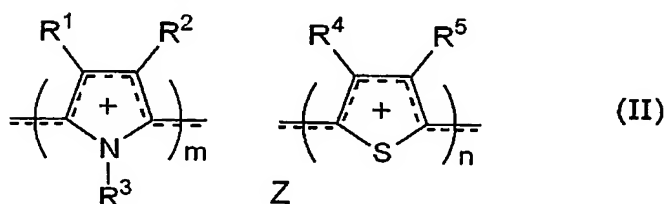
$R^3$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級または3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、

$m$ 及び $n$ は $\pi$ 共役系共重合体中の組成比を表わし、 $m+n=1$ でかつ、 $0 < m \leq 0.5$ である。)で示されるピロール系ユニットとチオフェン系ユニット構造を含む $\pi$ 共役系高分子共重合体。

## 【請求項 2】

一般式 (II)

【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は請求項1と同じ意味を表わし、 $Z$ はドーパント能を有する対アニオンを表わす。)で示されるピロール系ユニットとチオフェン系ユニットを含み、電気化学的及び/または化学的にドーピングされた構造を有することを特徴とする $\pi$ 共役系高分子共重合体。

## 【請求項 3】

ピロール系ユニットが、一般式 (I) 中の $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または $R^1$ と $R^2$ は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、 $R^3$ が水素原子を表わすユニットである請求項1に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

## 【請求項 4】

ピロール系ユニットがピロールである請求項3に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

## 【請求項 5】

ピロール系ユニットが、一般式 (I) 中の  $R^1$  及び  $R^2$  がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または  $R^1$  と  $R^2$  は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、 $R^3$  が水素原子を表わすユニットであり、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を有する請求項 2 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 6】

ピロール系ユニットがピロールであり、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を含む請求項 5 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 7】

チオフェン系ユニットが、一般式 (I) 中の  $R^4$  及び  $R^5$  がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または  $R^1$  と  $R^2$  は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成するユニットである請求項 1 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 8】

チオフェン系化合物が 3, 4-エチレンジオキシチオフェンである請求項 7 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 9】

チオフェン系ユニットが、一般式 (I) 中の  $R^4$  及び  $R^5$  がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または  $R^1$  と  $R^2$  は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を有する請求項 2 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 10】

チオフェン系化合物が 3, 4-エチレンジオキシチオフェンであり、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を含む請求項 9 に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

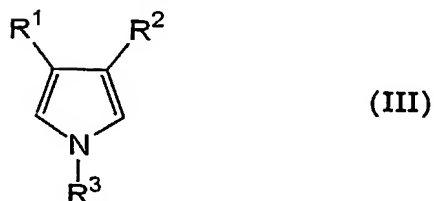
## 【請求項 11】

電気導度が 5 S/cm 以上である請求項 2、5、6、8、9 及び 10 のいずれかに記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

## 【請求項 12】

一般式 (III)

【化 3】

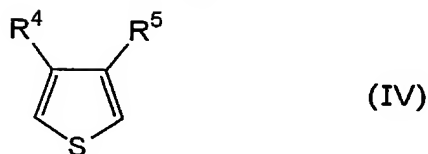


(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^1$  と  $R^2$  はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも 1 つ以上の 3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基

、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよく、

$R^3$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級または3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わす。)で示されるピロール系化合物の存在下、前記ピロール系化合物と一般式(IV)

【化4】



(式中、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^4$ と $R^5$ はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよい。)で示されるチオフェン系化合物を、酸化剤の存在下、化学酸化重合により共重合する請求項1または2に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項13】

さらに、ドーパント能を有する対アニオンを含む化合物を存在させる請求項12に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項14】

ピロール系化合物がピロールである請求項12に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項15】

チオフェン系化合物が3,4-エチレンジオキシチオフェンである請求項12または14に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項16】

酸化剤が過硫酸塩である請求項12に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項17】

ドーパント能を有する対アニオンを含む化合物が有機スルホン酸化合物である請求項13に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法。

【請求項18】

重合溶媒としてイソプロパノールと水の混合溶媒を使用する請求項12に記載の $\pi$ 共役系高分子組成物の製造方法。

【請求項19】

重合温度が30℃以下であることを特徴とする請求項12に記載の $\pi$ 共役系高分子組成物の製造方法。

【請求項20】

弁作用金属を電解酸化して得られる酸化皮膜の表面が請求項1乃至11のいずれかに記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体によって被覆されていることを特徴とする構造体。

【請求項21】

弁作用金属が、Al、Ta、Nb、TiおよびZrから選択される少なくとも一種を含む請求項20に記載の構造体。

【請求項22】

請求項1乃至11のいずれかに記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体を固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサ。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 $\pi$ 共役系高分子共重合体、その製造方法およびその共重合体を用いたコンデンサ

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は高い導電性を有する新規な $\pi$ 共役系高分子共重合体及びその製造法に関する。さらに詳しく言えば、エレクトロニクス分野において加工性要求度の高い電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、光電変換素子、帯電防止材等の各種導電材料あるいは光学材料として用いるのに適した新規な $\pi$ 共役系高分子共重合体及びその製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的に、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンに代表される共役二重結合導電性高分子は、過去に様々な研究開発が行われてきたが、特に導電性高分子が有する $\pi$ 電子共役系の特異的な電子・磁気・光学特性に注目がなされてきた。その導電性高分子の代表的な製造方法としては、化学酸化重合、電解重合法が挙げられる。

## 【0003】

電解重合を利用する場合には電解液中の例えば白金電極上に、非常に緻密にフィルム状の重合体が析出し、優れた性能を発揮する重合体を得られる。しかし、製造コストに関わる重大な問題点を有しており、大量製造法には不向きな重合法である。

## 【0004】

化学酸化重合は、重合性モノマーと適当な酸化剤の混合により、容易に導電性高分子が得られることから、工業的にもその簡便な重合方法に注目し、研究開発がなされて来た。特に高い電気導度を有する導電性高分子材料の開発は金属系材料に変わる高分子材料として、特に固体電解コンデンサの固体電解質への用途から切望されてきた。

## 【0005】

しかし、導電性高分子は一般に不溶不融であることに起因する操作上の問題点があり、また化学酸化重合法では得られる高分子は微粒子状であるため、このままでは使用できないという欠点を有していた。

## 【0006】

これまで高い電気導度を有する導電性高分子材料は数多く開発されてきた。延伸するなど、機械的手法で配向性を高め、電気伝導度を向上させる手法があるが、ミクロな領域での延伸配向は簡易的に適用できない。また電場や磁場などを利用した電磁気的な手法によって導電性高分子の重合の規則性を高める手法もあるが、一般的には専用設備を必要とし、工業的な利用にはコスト等の課題を有している。

これらの問題点を解決するために材料開発の観点から様々な取り組みがなされてきた。

## 【0007】

特開平1-313521号公報（特許文献1）には、特定の3, 4-ジ置換ポリチオフェンが高い導電性を有し、更に基体上に直接、3, 4-ジ置換ポリチオフェンを塗布し、通常の酸化剤を使用して化学酸化させることにより製造でき、電流をわずかししか伝えないか、または全く伝えない基体に制電性を与える技術が開示されている。しかし、3, 4-ジ置換ポリチオフェン単独での重合では、重合速度が遅く、十分な導電性は得られていない。

## 【0008】

特開平9-268258号公報（特許文献2）には、化学重合によって得られる共役二重結合を有する高分子を主体とする導電性組成物で、酸化物微粒子が複合された場合、重合性モノマーは不溶化物上の表面に吸着され、層が薄いために構造規則性の高いポリマーが得られ易いとし、薄層の重合方法によって性能が向上することが示唆されている。しかし、添加する酸化物微粒子は第3成分としての添加物であるため、洗浄後も導電性組成物中に残存することが前提であり、薄膜の性能の向上には寄与しても全体としては本来の導電性を損



なう結果となり、バルクの性能を低下させてしまうことが危惧される。

【0009】

特開平11-292957号公報（特許文献3）には、複素五員環化合物の存在下で他の複素五員環化合物で表わされる導電性モノマーを酸化重合する、環境変動に対して導電性が安定している各種粒径の導電性微粒子の製造方法が開示されている。好適に用いられる化合物の例示に側鎖に長鎖エチレンオキシ基を含むが、本発明におけるようにピロール化合物を使用することによる重合促進効果に言及した記載はなく、十分な導電性は得られていない。

【0010】

特開平3-7715号公報（特許文献4）には、ベンゼン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン誘導体から選ばれる芳香族誘導体を常温、常圧下、酸の存在下に触媒を用いて酸素による酸化カップリング重合を温和な条件下で行わせる重合方法が開示されているが、実施の形態では重合に数十時間を有しており、反応時間の短縮には高い酸素分圧が必要となることが示唆される。また、触媒として特殊な金属錯体を使用しており、有機溶媒中水を除去する必要もあり、酸性成分を添加する必要もある。

特開平2-98915号公報（特許文献5）には、二種以上のモノマーを重合して得られる高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とする技術が開示されている。しかし、実施例において、電解重合で形成された固体電解質中の共重合比は、本発明と異なり、化学酸化重合での製造に関わる詳細な製造条件に関する記載はない。

【0011】

【特許文献1】特開平1-313521号公報

【特許文献2】特開平9-268258号公報

【特許文献3】特開平11-292957号公報

【特許文献4】特開平3-7715号公報

【特許文献5】特開平2-98915号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の課題は、高い導電性が得られるチオフェン系の $\pi$ 共役系高分子共重合体を提供すること、それら $\pi$ 共役系高分子共重合体を温和な条件で製造できる製造方法を提供すること、及び得られた $\pi$ 共役系高分子共重合体の用途として固体電解質として用いたコンデンサー等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

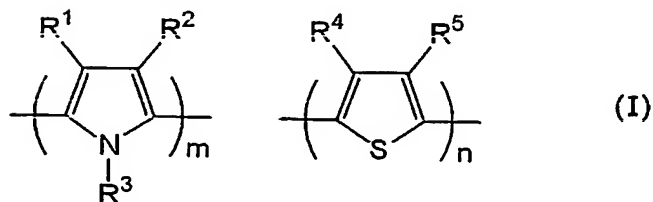
本発明者らは、チオフェン系化合物をピロール系化合物の存在下に重合することにより、チオフェン系化合物の重合が促進され、ピロール系化合物と共重合体を形成し、ドーピングされることによりさらに高い導電性を有する $\pi$ 共役系高分子共重合体が見出し、本発明を完成した。

【0014】

すなわち、本発明は下記の $\pi$ 共役系高分子共重合体、その製造方法、その共重合体に被覆された構造体、及びその共重合体を固体電解質とする固体電解コンデンサに関する。

【1】 一般式（I）

【化1】



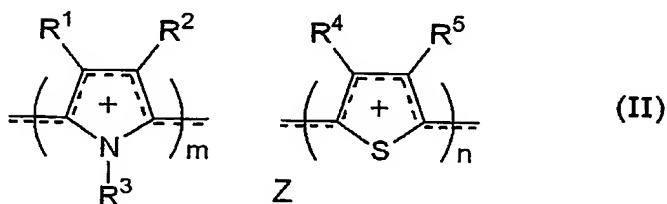
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^4$ と $R^5$ はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよく、

$R^3$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級または3級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、

$m$ 及び $n$ は $\pi$ 共役系共重合体中の組成比を表わし、 $m+n=1$ でかつ、 $0 < m \leq 0.5$ である。)で示されるピロール系ユニットとチオフェン系ユニット構造を含む $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[2] 一般式 (II)

【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は前記[1]と同じ意味を表わし、 $Z$ はドーパント能を有する対アニオンを表わす。)で示されるピロール系ユニットとチオフェン系ユニットを含み、電気化学的及び/または化学的にドーピングされた構造を有することを特徴とする $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[3] ピロール系ユニットが、一般式(I)中の $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または $R^1$ と $R^2$ は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、 $R^3$ が水素原子を表わすユニットである前記[1]に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[4] ピロール系ユニットがピロールである前記[3]に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[5] ピロール系ユニットが、一般式(I)中の $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または $R^1$ と $R^2$ は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、 $R^3$ が水素原子を表わすユニットであり、電気化学的及び/または化学的にドーピングされた構造を有する前記[2]に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[6] ピロール系ユニットがピロールであり、電気化学的及び/または化学的にドーピングされた構造を含む前記[5]に記載の $\pi$ 共役系高分子共重合体。

[7] チオフェン系ユニットが、一般式(I)中の $R^4$ 及び $R^5$ がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または $R^1$ と $R^2$ は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環

状構造を形成するユニットである前記 [1] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

[8] チオフェン系化合物が 3, 4-エチレンジオキシチオフェンである前記 [7] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

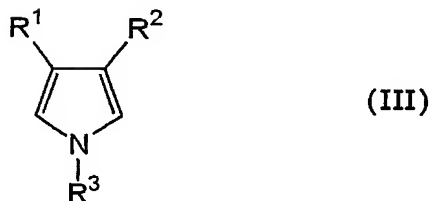
[9] チオフェン系ユニットが、一般式 (I) 中の  $R^4$  及び  $R^5$  がそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ハロゲン原子及びシアノ基群から選ばれる一価の基を表わすか、または  $R^1$  と  $R^2$  は任意の位置で結合し、エーテル結合を含んでもよい、3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を有する前記 [2] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

[10] チオフェン系化合物が 3, 4-エチレンジオキシチオフェンであり、電気化学的及び／または化学的にドーピングされた構造を含む前記 [9] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

[11] 電気電導度が  $5 \text{ S/cm}$  以上である前記 [5]、[6]、[8]、[9] 及び [10] のいずれかに記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体。

[12] 一般式 (III)

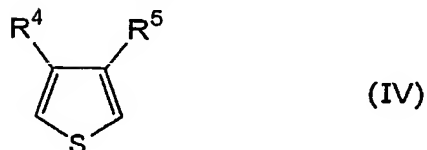
【化 3】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^1$  と  $R^2$  はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも 1 つ以上の 3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよく、

$R^3$  は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級または 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わす。) で示されるピロール系化合物の存在下、前記ピロール系化合物と一般式 (IV)

【化 4】



(式中、 $R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わし、 $R^4$  と  $R^5$  はそれぞれ互いに任意の位置で結合して、少なくとも 1 つ以上の 3～7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成し、その環状構造はカルボニル、エーテル、エステル、アミド、

スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ結合を任意に含んでもよく、前記環状構造を形成する炭化水素は、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、トリハロメチル基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる基を有していてもよい。) で示されるチオフエン系化合物を、酸化剤の存在下、化学酸化重合により共重合する前記 [1] または [2] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[13] さらに、ドーパント能を有する対アニオンを含む化合物を存在させる前記 [12] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[14] ピロール系化合物がピロールである前記 [12] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[15] チオフエン系化合物が 3, 4-エチレンジオキシチオフエンである前記 [12] または [14] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[16] 酸化剤が過硫酸塩である前記 [12] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[17] ドーパント能を有する対アニオンを含む化合物が有機スルホン酸化合物である前記 [13] に記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体の製造方法。

[18] 重合溶媒としてイソプロパノールと水の混合溶媒を使用する前記 [12] に記載の  $\pi$  共役系高分子組成物の製造方法。

[19] 重合温度が 30℃ 以下であることを特徴とする前記 [12] に記載の  $\pi$  共役系高分子組成物の製造方法。

[20] 弁作用金属を電解酸化して得られる酸化皮膜の表面が前記 [1] 乃至 [11] のいずれかに記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体によって被覆されていることを特徴とする構造体。

[21] 弁作用金属が、Al、Ta、Nb、Ti および Zr から選択される少なくとも一種を含む前記 [20] に記載の構造体。

[22] 前記 [1] 乃至 [11] のいずれかに記載の  $\pi$  共役系高分子共重合体を固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサ。

#### 【発明の効果】

##### 【0015】

本発明は高い導電性を有する新規な  $\pi$  共役系高分子共重合体及びその製造法を提供するものである。

本発明により得られる  $\pi$  共役系高分子共重合体はエレクトロニクス分野において加工性要求度の高い電極、センサー、エレクトロニクス表示素子、光電変換素子、帯電防止材等の各種導電材料あるいは光学材料として有用である。

#### 【発明の実施の形態】

##### 【0016】

さらに本発明を詳細に説明する。

本発明は、ピロール系化合物とチオフエン系化合物で示される構造を繰り返し単位 (ユニット) として含む導電性高分子共重合体である。

この共重合体は、式 (III) で示されるピロール系化合物と式 (IV) で示されるチオフエン系化合物をモノマーとして、酸化剤の存在下に共重合して得られる。

##### 【0017】

導電性高分子共重合体の原料であるピロール系化合物としては、ピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-ペンチルピロール、3-ヘキシルピロール、3-ヘプチルピロール、3-オクチルピロール、3-ノニルピロール、3-デシルピロール、3-フルオロピロール、3-クロロピロール、3-ブロモピロール、3-シアノピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジエチルピロール、3, 4-ブチレンピロール、3, 4-メチレンジオキシピロール、3, 4-エチレンジオキシピロール等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、市販

品または公知の方法で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。

#### 【0018】

チオフェン系化合物としては、チオフェン、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ペンチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-ノニルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-フルオロチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-シアノチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェン、3,4-ブチレンチオフェン、3,4-メチレンジオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン等の誘導体を挙げることができる。

#### 【0019】

これらの化合物は、一般には市販されている化合物または公知の方法（例えばSynthetic Metals誌、1986年、15巻、169頁）で準備できるが、本発明においてはこれらに限るものではない。また、1,3-ジヒドロ多環状スルフィド（別名、1,3-ジヒドロベンゾ[c]チオフェン）骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフト[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロアントラ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフタセノ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物を挙げることができ、公知の方法、例えば特開平8-3156号公報記載の方法により準備することができる。縮合環に窒素またはN-オキシドを任意に含んでいる場合もあり、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリンや、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4-オキシド、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4,9-ジオキシド等を挙げることができる。

また上記化合物群から選ばれる化合物は2種以上併用し、3元系または多元系共重合体とすることもできる。

#### 【0020】

本発明の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法において、ピロール系化合物は、チオフェン系化合物の重合を促進する効果を有するものである。ピロール系化合物はそれ自身も $\pi$ 共役系高分子共重合体内で他のモノマーと共に、あるいは別々に $\pi$ 共役系を形成することができる。ピロール系化合物としては、 $\pi$ 共役系高分子共重合体の電気伝導度を更に向上させる働きを有するものが好適に用いられる。具体的には、チオフェン系化合物よりも、使用する酸化剤に対して重合活性の高い化合物が用いられ、より具体的にはチオフェン系化合物単独では重合し得ない重合条件下においても、重合を補助、促進する効果を有するものが用いられる。

#### 【0021】

チオフェン系化合物はその酸化電位が、用いる酸化剤の還元電位とピロール系化合物の酸化電位との間にあることが望ましい。重合酸化剤によって酸化されたピロール系化合物は重合開始剤として、チオフェン系化合物に反応し、本来不活性な重合条件であったチオフェン系化合物の活性化が発現すると考えられるからである。

#### 【0022】

本発明において用いられる酸化剤は、脱水素的2電子酸化反応、あるいは脱水素的4電子酸化反応の酸化反応を十分行わせ得る酸化剤であれば良い。工業的に安価で、製造上取り扱いが容易な化合物が好まれる。具体例としては、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeClO}_4$ 、Fe（有機酸アニオン）塩等のFe（III）系化合物、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過酸化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガン類、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン（DDQ）、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン、テトラシアノ-1,4-ベンゾキノン等のキノン類、沃素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

#### 【0023】

酸化剤の中でも、3価のFe系化合物、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過

硫酸アンモニウム塩類、マンガン酸類、キノン類を含む酸化剤が好ましく使用できる。これらの中でも種々の不純物の混入が少な過硫酸アンモニウム塩類が特に好ましい。

#### 【0024】

本発明の $\pi$ 共役系高分子共重合体の製造方法において、必要に応じて共存されるドーパント能を有する対アニオンは、前記酸化剤から産生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質化合物または他のアニオン系電解質を挙げることができる。具体的には、例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ の如き5B族元素のハロゲン化アニオン、 $\text{BF}_4^-$ の如き3B族元素のハロゲン化アニオン、 $\text{I}^-$ （ $\text{I}_3^-$ ）、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ の如きハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$ の如きハロゲン酸アニオン、 $\text{AlCl}_4^-$ や $\text{FeCl}_4^-$ 、 $\text{SnCl}_5^-$ 等の如きルイス酸アニオン、あるいは $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の如き無機酸アニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1~5のアルキル置換スルホン酸、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ の如き有機スルホン酸アニオン、または $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ の如きカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。また同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- $\alpha$ -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【0025】

しかしながら、好ましいものとして、高分子系または低分子系の有機スルホン酸化合物、あるいはポリリン酸が挙げられ、さらに好ましいものとしてアリアルスルホン酸塩系ドーパントが好適に使用される。例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸及びそれらの誘導体などの塩を用いることができる。

#### 【0026】

本発明に用いられるモノマー濃度はその化合物の置換基の種類や溶媒等の種類によって異なるが、一般的には $10^{-3} \sim 10 \text{ mol/L}$ の範囲が望ましく、 $10^{-2} \sim 5 \text{ mol/L}$ の範囲がさらに好ましい。

#### 【0027】

反応温度はそれぞれの反応方法に依るので、特に限定できないが、一般的に $-70^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲、望ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲であり、さらに $-10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ の温度範囲が好ましい。

$30^\circ\text{C}$ 以上の重合温度では、 $\pi$ 共役系高分子組成物の構造が $\pi$ 共役系を形成しない望ましくない反応が誘起され、得られる組成物の電気伝導度も低いものとなる。

#### 【0028】

本発明において用いられる反応溶媒は、単量体あるいは酸化剤、ドーパント能を有する対アニオンを共に、またはそれぞれ単独に溶解可能な溶媒であれば良い。例えばテトラヒドロフランやジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、あるいはジメチルホルムアミドやアセトニトリル、ベンゾニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類、クロロホルムや塩化メチレン等の非芳香族性の塩素系溶媒、ニトロメタンやニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、あるいはメタノールやエタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、または蟻酸や酢酸、プロピオン酸等の有機酸または該有機酸の酸無水物（例えば、無水酢酸等）、水、アルコール類またはケトン類あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。特に水とアルコールの混合溶媒が好ましく、更には水とイソプロパノールの混合溶媒が好ましい。また前記酸化剤及び/またはドーパント能を有する対アニオン及び単量体はそれぞれ単独に溶解した溶媒系、すなわち二液系、もしくは三液系で取り扱っても良い。

#### 【0029】

このようにして製造された固体導電体の電導度は、 $1 \text{ S/cm}$ 以上であるが、望ましい条件では $3 \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましい条件では $5 \text{ S/cm}$ 以上でのものが得られる。

## 【0030】

この $\pi$ 共役系高分子共重合体は、特に弁作用金属を電解酸化して得られる酸化皮膜を有するコンデンサの固体電解質として好適に使用できる。

弁作用金属を電解酸化して得られる酸化皮膜としては、Al、Ta、Nb、Ti、Zrの少なくともいずれか一種を含む酸化物、より具体的にはAl酸化物、Ta酸化物、Nb酸化物、ニオブ合金、一酸化ニオブ、窒化ニオブ等が好適に用いられる。

## 【実施例】

## 【0031】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 【0032】

実施例1: (3, 4-エチレンジオキシチオフエン:ピロール=9:1)

30ml 3つ口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを1.70g秤取りし、これに水5.0mlを加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら0℃まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これにピロール0.03gと3, 4-エチレンジオキシチオフエンを0.48g秤取りし、イソプロピルアルコールを1.3ml入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を0℃に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2時間攪拌を継続した。

2時間後反応溶液に水100mlを加えて1時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黑色固体にアセトン100mlを加えて1時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

50℃にて3時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.26g得られた。次に成形器にて半径1cmのペレットを作製した。このペレットをLorest a IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて4探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、6.8S/cmであった。

## 【0033】

実施例2: (3, 4-エチレンジオキシチオフエン:ピロール=7:3)

30ml 3つ口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを1.91g秤取りし、これに水5.6mlを加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら0℃まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これにピロール0.09gと3, 4-エチレンジオキシチオフエンを0.42g秤取りし、イソプロピルアルコールを1.4ml入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を0℃に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2時間攪拌を継続した。

2時間後反応溶液に水100mlを加えて1時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黑色固体にアセトン100mlを加えて1時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

50℃にて3時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.49g得られた。次に成形器にて半径1cmのペレットを作製した。このペレットをLorest a IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて4探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、12.1S/cmであった。

## 【0034】

実施例3: (3, 4-エチレンジオキシチオフエン:ピロール=5:5)

30ml 3つ口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを2.18g秤取りし、これに水6.4mlを加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら0℃まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これにピロール0.16gと3, 4-エチレンジオキシチオフエンを0.34g秤取りし、イソプロピルアルコールを1.6ml入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を0℃に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2時間攪拌を継続した。

2時間後反応溶液に水100mlを加えて1時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黑色固体にアセトン100mlを加えて1時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

50℃にて3時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.53g得られた。次に成形器にて半径1cmのペレットを作製した。このペレットをLorest



a IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて 4 探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、 $9.4 \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0035】

実施例 4: (3, 4-エチレンジオキシチオフエン:ピロール=9:1+ドーパント能を有する対アニオンを含む化合物)

30 ml 3つ口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを1.70 g、2-アントラキノンスルホン酸ナトリウムを0.36 g加え、これに水5.0 mlを加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら0℃まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これにピロール0.03 gと3, 4-エチレンジオキシチオフエンを0.48 g秤取し、イソプロピルアルコールを1.3 ml入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を0℃に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2時間攪拌を継続した。

2時間後反応溶液に水100 mlを加えて1時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黒色固体にアセトン100 mlを加えて1時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

50℃にて3時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.26 g得られた。次に成形器にて半径1 cmのペレットを作製した。このペレットをLorest a IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて 4 探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、 $47 \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0036】

実施例 5: (コンデンサ製造)

3.3 mm × 10 mmに切り出したエッチドアルミニウム化成箔 (4 V化成品) の10 mmの面の中間に、該面を4 mmと5 mmの部分に区切るように、両面に幅1 mmにポリイミド溶液を塗布し、乾燥させ、陽極部分と陰極部分の分離帯を形成した。このエッチドアルミニウム化成箔の3.3 mm × 4 mmの部分に1.5 mol/Lの過硫酸アンモニウム水溶液 (溶液1という。) に浸漬した後引き上げ、室温において3分間乾燥させた。続いてこのエッチドアルミニウム化成箔の3.3 mm × 4 mmの部分に0.9 mol/Lの3, 4-エチレンジオキシチオフエンと0.1 mol/Lのピロールのイソプロパノール溶液 (溶液2とする) に浸漬した後引き上げ、30℃の雰囲気中に10分間放置することで酸化重合を行った。そしてこの溶液1に浸漬してから溶液2に浸漬し、酸化重合を行うまでの操作を20回繰り返した後、50℃の温水で10分間洗浄を行い、その後100℃で30分間乾燥して $\pi$ 共役系高分子組成物を、誘電体皮膜の上に被覆した。

次に上記アルミニウム箔の $\pi$ 共役系高分子組成物を形成した部分にカーボンペーストと銀ペーストを付けて、上記アルミニウム箔を3枚積層し、陰極リード端子を接続し、また $\pi$ 共役系高分子共重合体が形成されていないアルミニウム箔部分には陽極リード端子を溶接により接続した。更にこの素子をエポキシ樹脂で封止した後、125℃で定格電圧を印加して2時間エージングを行って、コンデンサを合計30個完成させた。

これら30個のコンデンサについて、初期特性として120 Hzにおける容量と損失係数 ( $\tan \delta$ )、共振周波数におけるインピーダンス、それに漏れ電流を測定した。なお、漏れ電流は定格電圧を印加して1分後に測定した。測定結果は以下の通りであった。

容量 (平均値)	: $110 \mu\text{F}$ 、
$\tan \delta$ (平均値)	: 1.2%、
インピーダンス (平均値)	: $10 \text{ m}\Omega$ 、
漏れ電流 (平均値)	: $0.09 \mu\text{A}$ 。

また、 $1.0 \mu\text{A}$  ( $0.005 \text{ CV}$ ) 以上の漏れ電流を不良品とした時の不良率は0%であった。

さらにリフロー試験及びこれに続いて行った耐湿試験での結果を示した。リフロー試験 (ハンダ耐熱性試験とも言う。) は次の方法で評価した。すなわち30個のコンデンサ素子を準備し、該素子を250℃の温度下に10秒間通過させ、この作業を3回繰り返して、定格電圧印加1分後の漏れ電流を測定し、そしてその値が $8.0 \mu\text{A}$  ( $0.04 \text{ CV}$ ) 以上の素子を不良品とした。また、耐湿試験は85℃、85% RHの高温高湿下に500時間



放置し、定格電圧印加 1 分後の漏れ電流値が  $60\mu\text{A}$  ( $0.3\text{C V}$ ) 以上を不良品とした。

リフロー試験後の漏れ電流 :  $0.20\mu\text{A}$ 、

耐湿試験後の漏れ電流 :  $11.7\mu\text{A}$ 。

いずれも不良率 0 であった。

#### 【0037】

比較例 1 : (3, 4-エチレンジオキシチオフエン : ピロール = 0 : 10)

30 ml 3 口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを 3.41 g 秤取し、これに水 9.9 ml を加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら  $0^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これにピロール 0.50 g 秤取し、イソプロピルアルコールを 2.5 ml 入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を  $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2 時間攪拌を継続した。

2 時間後反応溶液に水 100 ml を加えて 1 時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黑色固体にアセトン 100 ml を加えて 1 時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

$50^{\circ}\text{C}$  にて 3 時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.61 g 得られた。次に成形器にて半径 1 cm のペレットを作製した。このペレットを Loresta IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて 4 探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、 $0.30\text{ S/cm}$  であった。

#### 【0038】

比較例 2 : (3, 4-エチレンジオキシチオフエン : ピロール = 3 : 7)

30 ml 3 口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを 2.54 g 秤取し、これに水 7.4 ml を加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら  $0^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これに反応促進剤としてのピロール 0.26 g と 3, 4-エチレンジオキシチオフエンを 0.24 g 秤取し、イソプロピルアルコールを 1.9 ml 入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を  $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2 時間攪拌を継続した。

2 時間後反応溶液に水 100 ml を加えて 1 時間攪拌し、その後ろ過して水溶性不純物を除去した。次に得られた黑色固体にアセトン 100 ml を加えて 1 時間攪拌し、可溶性分を取り除いた。

$50^{\circ}\text{C}$  にて 3 時間減圧乾燥し、乾燥後に得られたポリマーの重量を測定したところ、0.57 g 得られた。次に成形器にて半径 1 cm のペレットを作製した。このペレットを Loresta IP MCP-250 (三菱油化製) を用いて 4 探針法にて表面抵抗を測定し、電気伝導度に換算したところ、 $0.53\text{ S/cm}$  であった。

#### 【0039】

比較例 3 : (3, 4-エチレンジオキシチオフエン : ピロール = 10 : 0)

30 ml 3 口丸底フラスコに過硫酸アンモニウムを 1.61 g 秤取し、これに水 4.7 ml を加えて溶解し、氷浴内で攪拌しながら  $0^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。別にサンプル管を準備し、これに 3, 4-エチレンジオキシチオフエンを 0.50 g 秤取し、イソプロピルアルコールを 1.2 ml 入れて攪拌し、モノマー溶液を調製した。モノマー溶液を  $0^{\circ}\text{C}$  に冷却した過硫酸アンモニウム水溶液に滴下し、2 時間攪拌を継続した。

2 時間攪拌後の反応溶液はわずかに黄色に着色した状態で、重合物は全く得られなかった。

#### 【0040】

以下に得られた重合物の元素分析結果と組成比を示す。なお、ドーパントの百分率はピロール系化合物とチオフエン系化合物の総和に対しての値とした。

#### 【0041】

【表 1】

## 元素分析結果

実施例	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]	EDOT [%]	Py [%]	ドーバント [%]
実施例1	42.71	3.24	2.86	18.18	69	31	17
実施例2	42.41	3.24	3.19	17.84	66	34	18
実施例3	44.07	3.29	5.12	15.25	50	50	15
実施例4	45.23	3.14	1.65	18.25	85	15	23
比較例1	45.24	3.71	14.56	6.94	100	0	23
比較例2	45.80	3.53	8.83	11.59	75	25	17

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高い導電性を有する新規な  $\pi$  共役系高分子共重合体、その製造方法及びそれを用いた固体電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 ピロール系化合物の存在下、チオフェン系化合物を低温で重合することにより、高い導電性を有する  $\pi$  共役系高分子共重合体を得ることができる。ピロール系化合物を共存させることにより、チオフェン系化合物だけでは重合し難い低温条件でも短時間で、重合することが可能である。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-332653
受付番号	50301575741
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 10 月 1 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

## 【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

## 【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 3 - 3 3 2 6 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社